






## Long persistence red phosphors

**Publication number:** CN1298435  
**Publication date:** 2001-06-06  
**Inventor:** PERRY (US); NIEL (US); YOCOM (US)  
**Applicant:** SARNOFF CORP (US)  
**Classification:**  
 - International: C09K11/59; C09K11/71; C09K11/77; C09K11/59;  
 C09K11/70; C09K11/77; (IPC1-7): C09K11/59;  
 C09K11/55; C09K11/71  
 - European: C09K11/77N2D; C09K11/77T6; C09K11/77T10B  
**Application number:** CN19998005250 19990331  
**Priority number(s):** US19980079959P 19980331; US19990259661  
 19990226

### Also published as:

 WO9950371 (A1)  
 EP1070107 (A1)  
 US6099754 (A1)  
 EP1070107 (A0)  
 CN1197933C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1298435

Abstract of corresponding document: **WO9950371**

Long persistence red phosphors of alkaline earth metal phosphates, alkaline earth magnesium silicates and alkaline earth magnesium di-silicates are doubly activated with europium and manganese and contain a trivalent or quadrivalent thermal trapping agent. The thermal trapping cation feeds thermal energy to the europium ion which in turn feeds the energy to the manganese ion that emits in the red region of the spectrum.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C09K 11/59

C09K 11/55 C09K 11/71

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99805250.7

[43]公开日 2001年6月6日

[11]公开号 CN 1298435A

[22]申请日 1999.3.31 [21]申请号 99805250.7

[30]优先权

[32]1998.3.31 [33]US [31]60/079,959

[32]1999.2.26 [33]US [31]09/259,661

[86]国际申请 PCT/US99/07080 1999.3.31

[87]国际公布 W099/50371 英 1999.10.7

[85]进入国家阶段日期 2000.10.20

[71]申请人 萨尔诺夫公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 佩里·尼尔·约孔

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 长余辉的发红光磷光体

[57]摘要

碱土金属磷酸盐,碱土镁硅酸盐和碱土镁二硅酸盐的长余辉发红光磷光体是由 铕和锰双重活化的并含有一种三价或四价热捕集剂。该热捕集阳离子提供给铕离子热能,铕又把热能提供给能在红色光谱区发光的锰。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权利要求书

1. 一种长余辉发红光磷光体，含有一种作热捕集剂的三价或四价离子，并含有一种由铕和锰双重活化的碱土磷酸盐和一种碱土镁硅酸盐或碱土镁二硅酸盐。
2. 如权利要求 1 所述的方法制得的磷光体，其中所述三价离子是铕。
3. 如权利要求 1 所述的方法制得的磷光体，其中所述三价离子是钆。
4. 如权利要求 1 所述的方法制得的磷光体，其中所述四价离子是钛。
5. 如权利要求 1 所述的方法制得的磷光体，其中所述四价离子是锆。
6. 如权利要求 1 所述的方法制得的磷光体，其中所述磷光体选自于： $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}:\text{Mn}:\text{Dy}$ ； $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}:\text{Mn}:\text{Dy}$ ； $(\text{Ba}、\text{Sr}、\text{Ca})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}:\text{Mn}:\text{Nd}$  和  $(\text{Sr}、\text{Ba})\text{MgSiO}_4:\text{Eu}:\text{Mn}:\text{Dy}$ 。
7. 一种含有由三价或四价阳离子活化的  $\text{Sr}_{2.86}\text{Eu}_{9.04}\text{Mn}_{0.10}\text{MgSi}_2\text{O}_8$  的发红光长余辉磷光体。

# 说明书

---

## 长余辉的发红光磷光体

本申请要求 1998 年 3 月 31 日递交的临时申请 60/079,958 的申请日作为优先权。

本发明涉及长余辉的发红光磷光体。更详细地说，本发明涉及含有铕和锰的活化并包括有一种三价或四价稀土阳离子的锶、钡、钙或镁硅酸盐和磷酸盐。

### 背景技术

长余辉的发红光磷光体很难制得。我们已知道象硫化锶和 (Zn、Cd) S:Cu 这样的碱土金属硫化物。Lindmayer 等人在 US5043096 中指出由镧、铕和铈活化的硫化物是发红光的磷光体；然而当这些硫化物暴露在湿气中时容易分解。而且这些硫化物还要与氧化物和一种卤化物如 LiF 一起混熔。焙烧后的磷光体是被高度烧结的，且必须粉碎以得到一种可用的原料。然而粉碎会减弱磷光体的发光能力，即使加热粉碎后的磷光体也不能完全恢复其发光能力。

Royal 等人的 US5650094 公布了 (Ca、Pr、M) 钛酸盐的发红光磷光体，其中 M 是 Zn 和/或 Mn。尽管这些磷光体被描述为持久发光的磷光体，但其发光只持续约十分钟。

目前已实现的制取长余辉发红光材料的唯一方法是通过过滤发绿光磷光体如 Zn:Cu(Co、Sr) 或铕和镝活化的碱土铝酸盐。然而，这种方法制得的磷光体发光强度低。

于是对长余辉发红光磷光体的研究继续进行。

#### 发明综述

本发明中的发红光长余辉磷光体是以加入一种三价或四价阳离子为基础，这种阳离子能捕集能量，而且把能量提供给一种二价铕活化剂。这种能量又提供给在红色光谱区发光的二价镡活化剂。合适的三价阳离子包括铕或钆；合适的四价阳离子包括钛或锆。本发明合适的磷光体是磷酸锶、碱土镁硅酸盐或碱土镁二硅酸盐，这些盐由铕和镡双重活化，并且还含有一种合适的三价或四价稀土捕集阳离子。

#### 发明详述

本发明的在环境中稳定的长余辉发红光磷光体是通过转移在基质

磷光体原料中的一种三价或四价捕集阳离子如镱、钐、铈或钽的能量实现长期稳定发光，它缓慢地把能量提供给二价活性剂铕，接着又把能量转移给二价锰，该二价锰在红光谱区发光。

合适的基质磷光体包括  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}:\text{Mn}:\text{Dy}$ ;  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}:\text{Mn}:\text{Dy}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}:\text{Mn}:\text{Nd}$  和  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MgSiO}_4:\text{Eu}:\text{Mn}:\text{Dy}$ 。

二价铕适宜的浓度在约为 0.1 到 5.0 原子百分比范围内；二价锰浓度应在约为 1 到 10 原子百分比范围内；三价和四价稀土，如镱、钐、铈或钽其适宜的浓度在约为 1 到 5 原子百分比范围内。

三价或四价稀土阳离子产生的捕集离子缓慢地释放热量，把它的能量转变成磷光体原料里的光能，其结果就得到了一种非常持久的长余辉发红光磷光体，它可作各种安全和装饰用途。

发红光磷光体用于停电发生时的安全标志非常理想，比如“出口”标志，以及其它安全设备，如灭火器、消防栓等。另外，用于玩具、汽车毂盖、体育用品和服装等小物件上也非常理想，因为红色是一种令人愉悦的颜色。

通过焙烧所要求比例的相应的氧化物或碳酸盐可制得磷光体，更方便是在氯化物和/或硼酸盐熔剂中焙烧。

例如，一种镁硅钙石型硅酸盐就具有所需的能量转移，从而得到

所需要的红色发光性。

作为一个例子，把下面的氧化物和碳酸盐一起混合，碳酸锶占 42.22 重量份；氧化镁占 4.0 重量份；氧化硅占 12.0 重量份；三氧化二铈占 0.71 重量份；碳酸锰占 3.4 重量份。将氯化铵（2.3 重量份）加入作为一种熔剂，混合物在成形气氛中在温度范围约 1100℃ 到 1300℃ 下焙烧。焙烧后的原料要粉碎，熔剂通过水洗除去。最终得到的化合物配方为  $\text{Sr}_{2.86}\text{Eu}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 。

然后加入能产生形捕集点的一种原料，比如一种含有一种三价或四价的阳离子原料，以在磷光体中提供持久的发光性能。合适的三价稀土阳离子包括铈或钕。合适的四价阳离子包括锆或钛。阳离子添加剂加入量约为 0.1 到 4.0 原子百分比。

另外，除了氯化铵熔剂外，也可使用一种氧化硼熔剂。这种熔剂也可以硼酸的形式方便地加入到焙烧的混合物中。

尽管参照具体实施方案对本发明进行了阐述，但本领域中熟练人员将容易意识到合适的可替换的添加剂和制备方法。这些添加剂和方法也将包括在本发明中，本发明只受所附权利要求书限制。